

526247

Rec'd PCT/PTO 25 FEB 2005

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004年3月11日 (11.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/020210 A1(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: B41M 5/28, 5/30

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010960

(22) 国際出願日: 2003年8月28日 (28.08.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-252279 2002年8月30日 (30.08.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本製紙株式会社 (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子1-4-1 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 渡邊 誠幸 (WATANABE, Masayuki) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子5-2 1-1 日本製紙株式会社 商品開発研究所内 Tokyo (JP). 濱田 薫 (HAMADA, Kaoru) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子5-2 1-1 日本製紙株式会社 商品開発研究所内 Tokyo (JP). 夏井 純

平 (NATSUI, Junpei) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子5-2 1-1 日本製紙株式会社 商品開発研究所内 Tokyo (JP). 続 雄司 (TSUZUKI, Yuji) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子5-2 1-1 日本製紙株式会社 商品開発研究所内 Tokyo (JP). 伊達 隆 (DATE, Takashi) [JP/JP]; 〒114-0002 東京都北区王子5-2 1-1 日本製紙株式会社 商品開発研究所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 田中 宏, 外 (TANAKA, Hiroshi et al.); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門一丁目19番14号 邦楽ビル 7階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 補正書・説明書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THERMAL RECORDING MATERIAL

(54) 発明の名称: 感熱記録体

(57) Abstract: A thermal recording material comprising a support and, sequentially superimposed thereon, an undercoating layer, which contains a pigment and a binder as main components, and a thermal recording layer, which contains an achromatic or hypochromic basic colorless dye and a developer capable of reacting with the basic colorless dye to thereby realize color formation as main components, wherein the undercoating layer comprises a carboxymethylcellulose exhibiting an etherification degree of 0.55 to 0.75. Causing the undercoating layer to further contain hydroxymethylcellulose is preferred from the viewpoint of high effectiveness.

(57) 要約: 支持体上に、顔料とバインダーとを主成分として含有する下塗層、無色ないし淡色の塩基性無色染料と該塩基性無色染料と反応して発色させる顕色剤とを主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、該下塗層がエーテル化度0.55~0.75のカルボキシメチルセルロースを含有する感熱記録体。さらに、ヒドロキシメチルセルロースを含有することが有効である。

WO 2004/020210 A1

## 明 細 書

## 感熱記録体

## 技術分野

本発明は、塩基性無色染料と顕色剤との発色反応を利用した感熱記録体に関するものである。

## 背景技術

一般に、感熱記録体は通常無色ないし淡色の塩基性無色染料とフェノール性化合物等の有機顕色剤とを、それぞれ微細な粒子に磨砕分散した後、両者を混合し、バインダー、充填剤、感度向上剤、滑剤及びその他の助剤を添加して得られた塗料を、紙、合成紙、フィルム、プラスチック等の支持体に塗工したものであり、サーマルヘッド、ホットスタンプ、熱ペン、レーザー光等の加熱による瞬時の化学反応により発色し、記録画像が得られる。感熱記録体は、ファクシミリ、コンピューターの端末プリンター、自動券売機、計測用レコーダー等に広範囲に使用されている。近年、記録装置の多様化や高性能化の進展に伴って高速印字及び高速の画像形成も可能となってきており、感熱記録体の記録感度に対してより優れた品質が求められている。また、用途の多様化に伴い、低濃度から高濃度にいたるいずれの領域においても、高画質の記録像が得られることも求められている。

これらの要求を満たす方法として、スーパーカレンダー等により感熱記録層表面の平滑度を高めることが一般的に行われているが、必ずしも満足すべき画質が得られなくなっている。高画質は下塗層の塗工均一性が重要であることが知られており、例えばスーパーカレンダーにより下塗層の平滑性を向上させることが知られている。また、特許文献1では、ドット再現性に優れた感熱記録材料を提供するために、支持体と感熱発色層との間に第一中

間層、第二中間層を順次積層し、かつ第一中間層の王研式平滑度が700秒以上であり、第二中間層の密度を0.1以下とすることが記載されている。

一方、高感度の感熱記録シートを得るために、例えば特許文献2では、支持体と発色層との間に2以上の中間層を設け、その最上層にカルボキシメチルセルロース及び／又はヒドロキシエチルセルロースを顔料に対し0.3重量%から3重量%含有することが記載されている。

【特許文献1】 特開2000-108518号

【特許文献2】 特開平4-348989号

しかし、スーパーカレンダーによる方法では、カレンダー圧によって下塗層の多孔性が損なわれ断熱性を失い感度が低下してしまう。また、中間層を複数積層する方法は、工程が複雑になるなど製造上不利である。そこで、本発明は、これらの問題を招くことなく、記録感度が高く、高画質の記録画像が得られる感熱記録体を提供することを課題とする。

#### 発明の開示

上記課題は、支持体上に、顔料とバインダーとを主成分として含有する下塗層、無色ないし淡色の塩基性無色染料と該塩基性無色染料と反応して発色させる顕色剤とを主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、該下塗層がエーテル化度0.55～0.75のカルボキシメチルセルロースを含有することを特徴とする感熱記録体とすることによって達成された。

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について説明する。

本発明における下塗層は、顔料とバインダーとを主成分とし、さらにカルボキシメチルセルロースを含有するものである。本発明において優れた効果が得られ

る理由は明らかではないが、次のように考えられる。

画質が悪化する理由の1つとして、感熱記録体における下塗層塗料の固形分濃度が低く、水分量が多いことが挙げられる。一般的な印刷用塗工紙の塗工層塗料が60～70%であるのに比べて、使用される顔料やバインダーの種類にもよるが良好な品質や塗料の分散性を得るために高くても40%程度以下とすることがあり、原紙などの支持体に塗工すると塗料中の水分が支持体に浸透しやすく、塗工層に凹凸が生じてしまう。また、水分とともにバインダーが下方にマイグレーション（移動）を起こして、塗工層内のバインダー分布および顔料配向が不均一となる。その結果、このような下塗層上に感熱記録層を設けて記録すると、熱エネルギーが均一に伝達されず、ドットが不揃いとなり感度および画質が低下すると考えられる。これに対し、本発明で用いられるカルボキシメチルセルロースは塗料の保水性を高める作用があり、支持体への水分の浸透を抑えることができ、凹凸がなく均質な塗工層の形成に寄与すると推測される。

さらに、本発明者らは、カルボキシメチルセルロースはそのエーテル化度が塗料の保水性に影響する重要な因子であることを見出した。ここでエーテル化度とは、セルロースの持つ水酸基をカルボキシメチル基で置換した平均値を表す。エーテル化度が低いほど、水酸基を多く含み水分子と水素結合しやすくなるため塗料の保水性が良化する傾向にあるが、カルボキシメチルセルロースの分子間の水素結合が強くなる（結晶性が上がる）ため水に溶解しにくく、塗料調製が困難になり操作性が悪くなる。一方、エーテル化度が高い場合にはその逆で、塗料の保水性は劣るが、水に対する溶解性が良化するため取り扱いが容易となる。本発明では、両者のバランスからエーテル化度0.55～0.75が好ましく、0.55～0.65がより好ましい。

また、カルボキシメチルセルロースの重合度は、大きいほどその分子中に水を取り込めるため保水性が高くなる。しかし、その反面水溶液の粘度が高くなるため重合度が大きすぎると塗工あるいは塗料調製ができなくなる。従って、カルボ

キシメチルセルロースの重合度は2000以下が好ましく、より好ましくは保水性も考慮し、500～1500である。

カルボキシメチルセルロースの使用量は、カルボキシメチルセルロースの使用量が少なすぎると十分な保水性が得られず、好ましい配合量としては顔料100重量部に対して0.1重量部以上5重量部以下程度であり、より好ましくは0.3重量部以上2重量部以下である。

次に、本発明では、カルボキシメチルセルロースに加えてヒドロキシエチルセルロースを含有することが有効である。ヒドロキシエチルセルロースは塗料の流動性を改善する作用があると考えられ、画像の均質性に寄与する下塗層を与えるものと推察される。

また、ヒドロキシエチルセルロースは塗料の保水性についても向上作用があると考えられ、そのエーテル化度は0.8～2.0が好ましく、より好ましくは1.0～1.5である。この理由は、カルボキシメチルセルロースとほぼ同じで、エーテル化度が低いほど保水性は向上するが、水に対する溶解性は劣る傾向にある。逆にエーテル化度が高くなると保水性は低下するが、水に対する溶解性が良化するため取り扱いしやすくなる。なお、ヒドロキシエチルセルロースのエーテル化度とは、セルロースの持つ水酸基をエチレンオキサイドで置換した平均値を表す。

ヒドロキシメチルセルロースの重合度に関しては、本発明者らは重合度とも関係するが、水溶液の粘度が重要であることを見出した。具体的には2%水溶液のB型粘度が300 mPa・s以下、より好ましくは200 mPa・s以下であり、水溶液の粘度が高すぎると塗料調製が困難になる。低い場合は通常重合度も低くなるため、十分な保水性を得るためには使用量を多くする必要があり、下限としては5 mPa・s程度が適当と考えられる。

本発明において、カルボキシメチルセルロースとヒドロキシエチルセルロースの塗料に対する作用は、基本的には同じであると考えられる。ヒドロキシエチルセルロースはカルボキシメチルセルロースに比べて、例えば、顔料であるクレー

に対する吸着性力が数十倍あり（参考文献：T.S. Young and E. Fu., Tappi J. 74(4):199(1991)）、塗料が構造体を形成するため、ブレードコーターにて塗工する際にブレード直下での保水性（動的な保水性）に優れている。特にベントブレードやベベルブレード塗工方式の場合、ベントは刃を寝かせて面で塗料を掻き取り、ベベルは刃先を立てて掻き取るため、いずれも接触した部分に圧力がかかって塗料が原紙に強く押しつけられ、塗料から水分が脱水されやすく塗料の固形化する。その結果、刃先に塗料のカスが堆積して、塗工面に筋状のストリーク（塗工面の欠陥）が発生する原因となる。これに対し、本発明の動的保水性の高い塗料では、ブレード直下において原紙へ水分が浸透しにくくなり塗料の固形化が防止されるため、ベントブレードやベベルブレードの塗工適性に優れ、ストリーク等の欠陥の発現を抑えることができる。

一方、カルボキシメチルセルロースはヒドロキシエチルセルロースに比べてクレーに対する吸着が少ないため、水分中に多く存在する。そのため保水性といっても、特にブレード前の保水性（静的な保水性）に優れている。従って、カルボキシメチルセルロースとヒドロキシメチルセルロースの両者を併用することにより、良好な塗工面を得ることができ、塗料の塗工適性も向上すると考えられる。

また、塗料濃度は高い方が塗工量を少なくでき望ましいが、一方で塗料濃度を高くするより固形化しやすくなる。本発明におけるカルボキシメチルセルロースおよびヒドロキシエチルセルロースによる作用は、塗料濃度が高く、より固形化しやすい場合に特に有効である。

ヒドロキシエチルセルロースの使用量は、カルボキシメチルセルロースとの合計で顔料100重量部に対して0.5～5.0重量部含有することが好ましい。より好ましくは、顔料100重量部に対して0.5～3.5重量部であることが望ましい。ヒドロキシエチルセルロースの使用量が少なすぎると、保水性、流動性が十分に改善されず、また、逆に多すぎると粘度が高くなり塗工することが困難になる。ヒドロキシエチルセルロースの好ましい使用としては、顔料100重

量部に対して0.3～3.5重量部である。

また、本発明においてカルボキシメチルセルロースとヒドロキシメチルセルロースとを併用するときには、カルボキシメチルセルロースの重合度が1000以下のものを用いることが有効である。両者を併用すると塗料の粘度が高く作業性が悪化する傾向があり、カルボキシメチルセルロースの重合度を小さくすることによって、より操業性を向上させることが可能となる。

本発明の下塗層には、バインダーとしてデンプン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、スチレン・無水マレイン酸等の水溶性高分子やスチレン・ブタジエン共重合体、アクリル酸系共重合体等の合成樹脂エマルジョン等を含有する。

この下塗層を形成するにあたっては、塗布量は $1\sim 15\text{ g/m}^2$ 程度で、通常の塗工機を用いて紙、再生紙、プラスチックフィルム、合成紙等の適当な材質の支持体上に塗布することによって容易に行われる。塗工方法としてはエアナイフ法、ブレード法、グラビア法、ロールコーター法等の既知の塗布方法をいずれも利用してよいが、高濃度の塗工が可能で塗料が支持体に浸透しにくく、均一な層構成が形成されることからブレード塗工、特にベントブレード塗工によって下塗層を形成することが好ましい。

下塗層に含有される顔料としては、(焼成)カオリン、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、炭酸マグネシウム、無定形シリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム等が挙げられる。特に吸油量(JIS K 5101法に基づく)が $80\text{ cc}/100\text{ g}\sim 120\text{ cc}/100\text{ g}$ の焼成カオリンは、発色感度と画質のバランスに優れた感熱記録体が得られ最も好ましい。このような焼成カオリンを用いることにより、十分な断熱効果が与えられ感度が高まるとともに、バインダーが顔料に多量に吸収されることがないため、均一な塗工層が形成されて良好な画質が得られると考えられる。一方で、焼成カオリンを用いると、一般に形状が扁平であるためか丸形の炭酸カルシウム等に比べて塗料の流動性に劣る傾向があり、また、焼成されていることから表面にシラノール

のOH基（水酸基）が存在せず、水との結合性が弱くなり塗料の保水性が低下しやすいと考えられる。これに対し、本発明では、カルボキシメチルセルロース及びヒドロキシエチルセルロースの作用によって、焼成カオリンを用いた場合の塗料適性が改善されると考えられる。

この他、下塗層には必要に応じて分散剤、ワックス、増粘剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、撥水撥油剤等を添加してもよい。

下塗層上に形成する感熱記録層は、従来公知の製造方法に拠って形成する。

本発明の感熱記録体に使用する無色ないし淡色の塩基性無色染料としては、従来の感圧あるいは感熱記録紙分野で公知のものは全て使用可能であり、特に制限されるものではないが、トリフェニルメタン系化合物、フルオラン系化合物、フルオレン系、ジビニル系化合物等が好ましい。以下に代表的な無色ないし淡色の塩基性無色染料の具体例を示す。また、これらの塩基性無色染料は単独または2種以上混合して使用してもよい。

#### <トリフェニルメタン系ロイコ染料>

3, 3-ビス（p-ジメチルアミノフェニル）-6-ジメチルアミノフタリド

〔別名クリスタルバイオレットラクトン〕

3, 3-ビス（p-ジメチルアミノフェニル）フタリド

〔別名マラカイトグリーンラクトン〕

#### <フルオラン系ロイコ染料>

3-ジエチルアミノ-6-メチルフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-（o, p-ジメチルアニリノ）フルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチルフルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン



3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(o, p-ジメチルアニリノ)フルオラン

3-ジブチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン

3-ジブチルアミノ-7-(o-フルオロアニリノ)フルオラン

3-n-ジペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-クロロ-7-アニリノフルオラン

3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン

<ジビニル系ロイコ染料>

3, 3-ビス-[2-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-(p-メトキシフェニル)エテニル]-4, 5, 6, 7-テトラブromoフタリド

3, 3-ビス-[2-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-(p-メトキシフェニル)エテニル]-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド

3, 3-ビス-[1, 1-ビス(4-ピロリジノフェニル)エチレン-2-イル]-4, 5, 6, 7-テトラブromoフタリド

3, 3-ビス-[1-(4-メトキシフェニル)-1-(4-ピロリジノフェニル)エチレン-2-イル]-4, 5, 6, 7-テトラクロロフタリド

<その他>

3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド

3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-オクチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド

3-(4-シクロヘキシルエチルアミノ-2-メトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド

3, 3-ビス(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド  
3, 6-ビス(ジエチルアミノ)フルオラン-γ-(3'-ニトロ)アニ  
リノラクタム

3, 6-ビス(ジエチルアミノ)フルオラン-γ-(4'-ニトロ)アニ  
リノラクタム

1, 1-ビス-[2', 2', 2'', 2''-テトラキス-(p-ジメチル  
アミノフェニル)-エテニル]-2, 2-ジニトリルエタン

1, 1-ビス-[2', 2', 2'', 2''-テトラキス-(p-ジメチル  
アミノフェニル)-エテニル]-2-β-ナフトイルエタン

1, 1-ビス-[2', 2', 2'', 2''-テトラキス-(p-ジメチル  
アミノフェニル)-エテニル]-2, 2-ジアセチルエタン

ビス-[2, 2, 2', 2'-テトラキス-(p-ジメチルアミノフェニ  
ル)-エテニル]-メチルマロン酸ジメチルエステル

本発明の感熱記録体に使用する顕色剤としては、無色ないし淡色の塩基性染料を発色させる従来公知の顕色剤を併用することができる。かかる顕色剤としては、例えば、特開平3-207688号、特開平5-24366号公報等に記載のビスフェノールA類、4-ヒドロキシ安息香酸エステル類、4-ヒドロキシフタル酸ジエステル類、フタル酸モノエステル類、ビス-(ヒドロキシフェニル)スルフィド類、4-ヒドロキシフェニルアリールスルホン類、4-ヒドロキシフェニルアリールスルホナート類、1, 3-ジ[2-(ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]-ベンゼン類、4-ヒドロキシベンゾイルオキシ安息香酸エステル、ビスフェノールスルホン類が例示される。

また、従来の感熱記録体と同様に公知の増感剤を使用することができる。かかる増感剤としては、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミド等の脂肪酸アミド、エチレンビスアミド、モンタン酸ワックス、ポリエチレンワックス、1, 2-ジ-(3-メチルフェノキシ)エタン、p-ベンジルビフェ

ニル、 $\beta$ -ベンジルオキシナフタレン、4-ビフェニルー-p-トリルエーテル、m-ターフェニル、1,2-ジフェノキシエタン、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ジ(p-クロロベンジル)、シュウ酸ジ(p-メチルベンジル)、テレフタル酸ジベンジル、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、ジ-p-トリルカーボネート、フェニルー- $\alpha$ -ナフチルカーボネート、1,4-ジエトキシナフタレン、1-ヒドロキシー-2-ナフトエ酸フェニルエステル、o-キシレンービス-(フェニルエーテル)、4-(m-メチルフェノキシメチル)ビフェニル、4,4'-エチレンジオキシービス-安息香酸ジベンジルエステル、ジベンゾイルオキシメタン、1,2-ジ(3-メチルフェノキシ)エチレン、ビス[2-(4-メトキシフェノキシ)エチル]エーテル、p-ニトロ安息香酸メチル、p-トルエンスルホン酸フェニルを例示することができるが、特にこれらに制限されるものではない。これらの増感剤は、単独または2種以上混合して使用してもよい。

また、記録画像の耐油性効果等を示す画像安定剤として、

4,4'-ブチリデン(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)

2,2'-ジ-tert-ブチル-5,5'-ジメチル-4,4'-スルホニルジフェノール

1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシー-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン

1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシー-5-tert-ブチルフェニル)ブタン

等を添加することもできる。

このほかに脂肪酸金属塩などの離型剤、ワックス類などの滑剤、ベンゾフェノン系やトリアゾール系の紫外線吸収剤、グリオキザールなどの耐水化剤、分散剤、消泡剤、酸化防止剤、蛍光染料等を使用することができる。

本発明の感熱記録体に使用する塩基性無色染料、顕色剤、その他の各種成

分の種類及び量は要求される性能及び記録適性に従って決定され、特に限定されるものではないが、通常、塩基性無色染料 1 部に対して顕色剤 0.5 ～ 10 部、填料 0.5 ～ 10 部程度が使用される。

上記組成からなる塗料を紙、再生紙、合成紙、フィルム、プラスチックフィルム、発泡プラスチックフィルム、不織布等任意の支持体に塗布することによって目的とする感熱記録体を得られる。またこれらを組み合わせた複合シートを支持体として使用してもよい。

塩基性無色染料、顕色剤並びに必要なに応じて添加する材料は、ボールミル、アトライター、サンドグライダーなどの粉碎機あるいは適当な乳化装置によって数ミクロン以下の粒子径になるまで微粒化し、アクリルエマルジョン、コロイダルシリカおよび目的に応じて各種の添加材料を加えて塗料とする。塗布する手段は特に限定されるものではなく、周知慣用技術に従って塗布することができ、例えばエアーナイフコーター、ロッドブレードコーター、ベントブレードコーター、ベベルブレードコーター、カーテンコーターなど各種コーターを備えたオフマシン塗工機やオンマシン塗工機が適宜選択され使用される。中でもブレード塗工方式は、ブレードで塗工量を制御可能であり生産効率が高く望ましいが、紙との接触面積が大きいほど塗工面を均一化しやすいと考えられ、本発明では特にベントブレード塗工方式が最適である。感熱記録層の塗布量は特に限定されず、通常乾燥重量で  $2 \sim 12 \text{ g/m}^2$  の範囲である。

本発明の感熱記録体はさらに、保存性を高める目的で、高分子物質等のオーバーコート層を感熱記録層上に設けたり、発色感度を高める目的で、填料を含有した高分子物質等のアンダーコート層を感熱記録層の下に設けることもできる。支持体の感熱記録層とは反対面にバックコート層を設け、カールの矯正を図ることも可能である。また、各層の塗工後にスーパーカレンダーがけ等の平滑化処理を施すなど、感熱記録体分野における各種公知の技術を

必適宜付加することができる。

## 実施例

### <<感熱記録体の製造；実施例1、比較例1～4>>

以下に本発明の感熱記録体を実施例によって説明する。尚、説明中、部及び%はそれぞれ重量部及び重量%を示す。各種溶液、分散液、あるいは塗料を以下のように調製した。

#### [実施例1]

下記配合からなる配合物を攪拌分散して、下塗層塗料を調製した。なお本実施例以下、実施例および比較例における塗料濃度は約36%とした。

#### U液（下塗層塗料）

焼成カオリン（エンゲルハード社製商品名：アンシレックス90、

<吸油量90cc/100g>） 100部

スチレン・ブタジエン共重合体ラテックス（固形分48%） 40部

ポリビニルアルコール 10%水溶液 30部

カルボキシメチルセルロース2%水溶液

（重合度：500～600、エーテル化度：0.55～0.65）25部

水 146部

次いで、下塗層塗料を支持体（100g/m<sup>2</sup>の基紙）の片面に塗布した後、乾燥を行い、塗布量10.0g/m<sup>2</sup>の下塗層を得た。

下記配合の顕色剤分散液（A液）、及び塩基性無色染料分散液（B液）を、それぞれ別々にサンドグラインダーで平均粒子径1ミクロンになるまで湿式磨砕を行った。

#### A液（顕色剤分散液）

4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン 6.0部

ポリビニルアルコール 10%水溶液 18.8部

水	11.2部
B液（塩基性無色染料分散液）	
3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン（ODB-2）	2.0部
ポリビニルアルコール 10%水溶液	4.6部
水	2.6部

次いで下記の割合で分散液を混合して記録層の塗料とした。

#### 記録層塗料

A液（顕色剤分散液）	36.0部
B液（塩基性無色染料分散液）	9.2部
カオリンクレー（50%分散液）	12.0部

次いで、記録層塗料を前記下塗層形成紙の下塗層上に塗布量  $6.0 \text{ g/m}^2$  となるように塗布した後、乾燥を行い、このシートをスーパーカレンダーで平滑度が500～600秒になるように処理して感熱記録体を得た。

#### [実施例2]

実施例1のU液（下塗層塗料）のカルボキシメチルセルロースを重合度600～800、エーテル化度：0.65～0.75のものに変更した以外は、実施例1と同様に感熱記録体を作製した。

#### [実施例3]

実施例1のU液（下塗層塗料）のカルボキシメチルセルロースを重合度1000～1500、エーテル化度：0.55～0.65のものに変更した以外は、実施例1と同様に感熱記録体を作製した。

#### [実施例4]

実施例2のU液（下塗層塗料）にエーテル化度1.21、2%水溶液の粘度が  $12 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  のヒドロキシエチルセルロースを2%水溶液で25部添加し、水の部数を122部に変更した以外は実施例2と同様に感熱記録体を作製した。

## 〔実施例 5〕

実施例 4 の U 液（下塗層塗料）に使用しているヒドロキシエチルセルロースをエーテル化度 1.32、2%水溶液の粘度が 100 mPa・s のものに変更した以外は、実施例 4 と同様に感熱記録体を作製した。

## 〔実施例 6〕

実施例 4 の U 液（下塗層塗料）に使用しているヒドロキシエチルセルロースをエーテル化度 1.3、2%水溶液の粘度が 1500 mPa・s のものに変更した以外は、実施例 4 と同様に感熱記録体を作製した。

## 〔比較例 1〕

実施例 1 の U 液（下塗層塗料）にカルボキシメチルセルロースを配合しなかった以外は、実施例 1 と同様に感熱記録体を作製した。

## 〔比較例 2〕

実施例 1 の U 液（下塗層塗料）のカルボキシメチルセルロースを重合度 400～500、エーテル化度：1.3～1.6 のものに変更した以外は、実施例 1 と同様に感熱記録体を作製した。

## 〔比較例 3〕

実施例 1 の U 液（下塗層塗料）のカルボキシメチルセルロースを重合度 500～800、エーテル化度：1.3～1.6 のものに変更した以外は、実施例 1 と同様に感熱記録体を作製した。

## ＜記録感度評価＞

作製した感熱記録体について、大倉電気社製の TH-PMD（感熱記録紙印字試験機、京セラ社製サーマルヘッドを装着）を用い、印加エネルギー 0.27 mJ/dot で印字した。記録部の記録濃度は、マクベス濃度計（RD-914、アンバーフィルター使用）で測定し評価した。

## ＜画質評価＞

ベタ印字部を目視で評価した。

○：白抜け部分が観察されない。

△：白抜け部分がやや多く観察される。

×：白抜け部分が非常に多い。

#### <塗料評価>

作製した下塗層塗料の動的保水度（AA脱水量）を、Kaltec Scientific 社製 AA-GWR ウォーター・リテンション・メーターを使用して測定した。この数値が小さいほど動的保水度が高く、ブレード直下の保水性が高くなり、ストリーク等の欠陥が塗工面に発生しにくいことが示される。なお、測定に際して用いた原紙は  $100\text{ g/m}^2$  の坪量のものである。

表 1

	カルボキシメチル セルロース		ヒドロキシメチル セルロース	
	エーテル化 度	重合度	エーテル化度	2%水溶液の粘度 ( $\text{mPa}\cdot\text{S}$ )
実施例 1	0.55~0.65	500~600	—	—
実施例 2	0.65~0.75	600~800	—	—
実施例 3	0.55~0.65	1000~1500	—	—
実施例 4	0.65~0.75	600~800	1.21	12
実施例 5	0.65~0.75	600~800	1.32	100
実施例 6	0.65~0.75	600~800	1.3	1500
比較例 1	—	—	—	—
比較例 2	1.3~1.6	400~500	—	—
比較例 3	1.3~1.6	500~800	—	—



表 2

	記録濃度	A A脱水量 (g / m <sup>2</sup> )	画質
実施例 1	1.32	129	○
実施例 2	1.33	118	○
実施例 3	1.33	93	○
実施例 4	1.34	95	○
実施例 5	1.35	88	○
実施例 6	1.35	63	○
比較例 1	1.31	208	×
比較例 2	1.32	172	△
比較例 3	1.32	155	△

## 産業上の利用可能性

本発明によれば、下塗層のベントブレードやベベルブレード塗工適性に優れ、記録感度が高く、画質の優れた感熱記録体を得ることができる。

## 請求の範囲

1. 支持体上に、顔料とバインダーとを主成分として含有する下塗層、無色ないし淡色の塩基性無色染料と該塩基性無色染料と反応して発色させる顕色剤とを主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、該下塗層がエーテル化度0.55～0.75のカルボキシメチルセルロースを含有することを特徴とする感熱記録体。
2. 前記顔料はJ I S K-5101法による吸油量が8 ml / 100 g ～120 ml / 100 gの焼成カオリンである請求項1記載の感熱記録体。
3. 下塗層がさらにヒドロキシエチルセルロースを含有する請求項1又は2記載の感熱記録体。
4. ヒドロキシエチルセルロースの2%水溶液のB型粘度が300 mPa · s以下である請求項3記載の感熱記録体。

補正書の請求の範囲〔2004年2月2日（02.02.04）国際事務局受理：出願当初の請求の範囲1、2及び4は補正された；出願当初の請求の範囲3は取り下げられた；他の請求の範囲は変更なし。（1頁）〕

- 1.（補正後）支持体上に、顔料とバインダーとを主成分として含有する下塗層、無色ないし淡色の塩基性無色染料と該塩基性無色染料と反応して発色させる顕色剤とを主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、該下塗層がエーテル化度0.55～0.75のカルボキシメチルセルロースを含有し、さらにヒドロキシエチルセルロースを含有することを特徴とする感熱記録体。
- 2.（補正後）前記顔料はJIS K-5101法による吸油量が8ml/100g～120ml/100gの焼成カオリンである請求項1記載の感熱記録体。
- 3.（削除）
- 4.（補正後）ヒドロキシエチルセルロースの2%水溶液のB型粘度が300mPa・s以下である請求項1記載の感熱記録体。

**条約 19 条に基づく説明書**

請求の範囲第 1 項は、下塗り層にカルボキシメチルセルロースと共にヒドロキシエチルセルロースを含有することを必須条件とするものである。

引用例 1 ないし 3 にはカルボキシメチルセルロースまたはヒドロキシエチルセルロースを単独で含有することしか記載されていない。

本発明はカルボキシメチルセルロースとヒドロキシエチルセルロースとの両者を含有することによって良好な塗工面を得ることができ、また、塗料の塗工適性も向上する等の効果を奏する。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/10960

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> B41M5/28, B41M5/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> B41M5/28, B41M5/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5128310 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 07 July, 1992 (07.07.92), Full text & JP 5-201138 A	1, 2
X	JP 1-306282 A (Mitsubishi Paper Mills Ltd.), 11 December, 1989 (11.12.89), Full text (Family: none)	1, 2
X	JP 4-279389 A (Oji Paper Co., Ltd.), 05 October, 1992 (05.10.92), Full text (Family: none)	1, 2

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 25 November, 2003 (25.11.03)	Date of mailing of the international search report 09 December, 2003 (09.12.03)
---	--

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B41M5/28, B41M5/30

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> B41M5/28, B41M5/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 5128310 A (Fuji. Photo Film Co., Ltd.) 1992. 07. 07, 全文 & JP 5-201138 A	1, 2
X	JP 1-306282 A (三菱製紙株式会社) 1989. 12. 11, 全文 (ファミリーなし)	1, 2
X	JP 4-279389 A (王子製紙株式会社) 1992. 10. 05, 全文 (ファミリーなし)	1, 2

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 11. 03

国際調査報告の発送日

09.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

野田 定文

2H

9711

電話番号 03-3581-1101 内線 3230